

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 71/00

C08L 77/00 B29C 47/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03107220.8

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1445282A

[22] 申请日 2003.3.17 [21] 申请号 03107220.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 15 [33] US [31] 10/063058

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·赫斯桑 小 D·R·罗登
S-P·廷

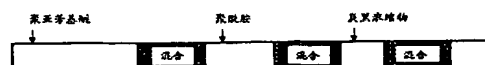
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周慧敏 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称 形成导电热塑性组合物的方法

[57] 摘要

通过其中向第一喂料口加入聚亚芳基醚和任选一部分聚酰胺, 向第二喂料口加入聚酰胺, 并向第二喂料口或第三喂料口加入导电性炭黑在聚酰胺中的浓缩物。 尽管导电性聚亚芳基醚/聚酰胺组合物的制备通常需要螺杆长度直径比至少 40 的挤出机, 但是, 本发明可以使用螺杆长度直径比小于 38 并且低至 20 或更低的挤出机。 由本发明制备的导电热塑性组合物表现出高导电率和高冲击强度, 并且其用于成型制品如电喷涂汽车外壳。



ISSN 1008-4274

1. 制备导电热塑性组合物的方法, 其包括:
向挤出机的第一喂料口加入约 20 - 70 重量份的聚亚芳基醚和 0 - 约 20 重量份的第一聚酰胺;
- 5 向挤出机的第二喂料口加入约 20 - 75 重量份的第二聚酰胺, 其中, 第二喂料口在第一喂料口下游; 且
向挤出机的第二喂料口或第三喂料口加入约 5 - 40 重量份含有约 5 - 20 重量%导电性炭黑和约 80 - 95 重量%第三聚酰胺的浓缩物, 其中, 第三喂料口在第二喂料口下游;
- 10 其中, 该挤出机的螺杆长度直径比小于 38.
2. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述浓缩物加入到第二喂料口中.
3. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述挤出机的螺杆长度直径比小于 30.
4. 权利要求 1 的方法, 其中, 一部分聚亚芳基醚和一部分第一
- 15 聚酰胺以回收聚亚芳基醚/聚酰胺组合物形式提供.
5. 权利要求 1 的方法, 其中, 该组合物包含最多约 1.8 重量%的导电性炭黑, 以该组合物的总重量为基准.
6. 权利要求 1 的方法, 其还包括向第一喂料口加入约 1 - 26 重量份的冲击改性剂.
- 20 7. 权利要求 1 的方法, 其中, 该组合物在成型后表现出最高约 10,000 千欧姆-厘米的体积电阻率.
8. 权利要求 1 的方法, 其中, 该组合物在成型后表现出至少约 15 千焦耳/平方米的根据 ISO 180 在 23℃测定的缺口 Izod 冲击强度.
9. 权利要求 1 的方法, 其中, 该组合物在成型后表现出为没有
- 25 导电性炭黑的相应组合物的至少 40%的根据 ISO 180 在 23℃测定的缺口 Izod 冲击强度.
10. 一种制备导电热塑性组合物的方法, 其包括:
向挤出机的第一喂料口加入约 33 - 40 重量份含有 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元、2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元或其组合的聚亚
- 30 芳基醚, 约 4 - 10 重量份的苯乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 和约 4 - 10 重量份的苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物;
- 向挤出机的第二喂料口加入约 30 - 35 重量份包含聚酰胺-6 和聚

酰胺-6,6的聚酰胺;和约16-20重量份包含约7-13重量%导电性炭黑和约87-93重量%聚酰胺-6,6的浓缩物;其中,第二喂料口在第一喂料口下游;

其中,该挤出机的螺杆长度直径比小于27;且

- 5 其中,该组合物在挤出后表现出最高约1,000千欧姆-厘米的体积电阻率和根据ISO 180测定的至少约40 kJ/m²的23℃的缺口 Izod 冲击强度。

形成导电热塑性组合物的方法

发明背景

- 5 聚亚芳基醚树脂用聚酰胺树脂改性,与这两种未改性树脂的任一种相比,已经提供多种有益的性质如耐热性、耐化学性、冲击强度、水解稳定性和尺寸稳定性。当导电剂如导电性炭黑引入到聚亚芳基醚/聚酰胺(PAE/PA)组合物中时,可以获得适用于静电喷涂的导电性。

- 已经描述了许多制备导电 PAE/PA 组合物的方法。Silvi 等的美国
10 专利 No. 5,843,340 一般性地描述了具有优异延展性的导电 PAE/PA 组合物的制备,即在最初步骤中熔融混合聚亚苯基醚、不饱和冲击改性聚合物和官能化化合物,任选与一部分聚酰胺组合,随后与其余的聚酰胺和挥发分含量低的导电性炭黑熔融混合。

- Marie Lohmeijer 等的美国专利 No. 5,977,240 一般性地描述了一
15 种热塑性组合物,其包含(a)相容化的 PAE/PA 基础树脂,和(b)1-7 重量份导电性炭黑/100 重量份(a)。通过先形成相容化的 PAE/PA 基础树脂,然后加入导电性炭黑制备所述组合物。

- Silvi 等的美国专利 No. 6,171,523 一般性地描述了一种制备具有
20 优异延展性的导电性 PAE/PA 组合物的方法,该方法包括在初始步骤中熔融混合聚亚苯基醚、不饱和冲击改性聚合物和官能化化合物,任选与一部分聚酰胺组合,随后与其余的聚酰胺和挥发分含量低的导电性炭黑组合。

- Dharmarajan 等的美国专利 No. 6,221,283 一般性地描述了一种
25 制造导电热塑性组合物的方法,该导电热塑性组合物含有至少一种带有连续相聚合物的分散相聚合物和至少一种导电性赋予剂,其中,该组合物的体积电阻率至少部分由连续相内的分散相颗粒尺寸决定。该热塑性组合物优选包含至少一种聚亚苯基醚树脂、至少一种聚酰胺树脂和至少一种导电性赋予剂的相容化共混物,以及任选的冲击改性剂、稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和填料的一种或多种。

- 30 PAE/PA 组合物通常使用按螺杆长度和螺旋直径表征的单螺杆或双螺杆挤出机制造。具有希望性质的 PAE/PA 组合物的现有制造方法通常需要具有至少 12 筒且螺杆长度直径比至少为 40 的挤出机。这样的挤

出机要求如此多的空间使得在许多制造厂中难以容纳它们。因此，对于可以使用更小型的挤出机的 PAE/PA 制备方法存在需求。

发明概述

上述内容和其它不足及缺点通过一种制备导电热塑性组合物的方法来缓解，该方法包括：向挤出机的第一喂料口加入约 20 - 约 70 重量份的聚亚芳基醚和 0 - 20 重量份的第一聚酰胺；向挤出机的第二喂料口加入约 20 - 约 75 重量份的第二聚酰胺，其中，第二喂料口在第一喂料口下游；并向挤出机的第二喂料口或第三喂料口加入约 5 - 40 重量份的含有约 5 - 20 重量%的导电性炭黑和约 80 - 95 重量%第三聚酰胺的浓缩物，其中，第三喂料口在第二喂料口下游；其中，该挤出机的螺杆长度直径比小于 38。

以下详细描述其它实施方案，包括利用特定聚亚芳基醚和聚酰胺树脂的方法，以及在导电热塑性组合合物中利用附加成分的方法。

附图简述

图 1 是用于制备导电热塑性组合物的常规挤出机结构的简化图解视图。

图 2 是用于本方法的第一种实施方案的挤出机结构的简化图解视图。

图 3 是用于本方法的第二种实施方案的挤出机结构的简化图解视图。

发明详述

一个实施方案是一种制备导电热塑性组合物的方法，其包括：向挤出机的第一喂料口加入约 20 - 70 重量份的聚亚芳基醚和 0 - 约 20 重量份的第一聚酰胺；向挤出机的第二喂料口加入约 20 - 约 75 重量份的第二聚酰胺，其中，第二喂料口在第一喂料口下游；并向挤出机的第二喂料口或第三喂料口加入约 5 - 约 40 重量份的含有约 5 - 约 20 重量%的导电性炭黑和约 80 - 约 95 重量%第三聚酰胺的浓缩物，其中，第三喂料口在第二喂料口下游；其中，该挤出机的螺杆长度直径比小于 38。螺杆长度直径比优选小于 35，更优选小于 33，仍然更优选小于 30，甚至更优选小于 27，仍然更优选小于 22。

本发明人已经发现，当以聚酰胺中的浓缩物形式加入导电性炭黑时，使用具有 12 或更少筒和/或螺杆长度直径比小于 38 的挤出机，可

以制备具有优异性能的 PAE/PA 组合物。本发明人已经进一步发现，在使用螺杆长度直径比小于 35，更优选小于 33，仍然更优选小于 30，甚至更优选小于 27，仍然更优选小于 22 的挤出机生产 PAE/PA 组合物的优选实施方案中，可以使用特定的混合条件。

5 图 1 是说明用于制备导电热塑性组合物的常规挤出机的简图。聚亚芳基醚，任选与一部分聚酰胺和/或一种或多种附加成分组合，通过第一喂料口加入并且在由通常用于熔融和分布混合的螺杆元件组成的第一混合段中混合。然后通过第二喂料口加入聚酰胺，并且在类似于第一混合段的第二混合段中进一步进行混合。导电性炭黑，任选与附加的聚酰胺组合，在第三喂料口中加入并在设计用于强分散混合的第三混合段中进一步混合。虽然具体的筒在图中未示出，但是传统方法在挤出机中通常需要总共至少 12 筒和至少 40 的螺杆长度直径比。螺杆长度直径比是挤出机设计紧密性的量度，更低的数值对应于更紧凑的设计。

15 图 2 是说明适用于本方法的第一种实施方案的挤出机。聚亚芳基醚，任选与一部分聚酰胺和/或一种或多种附加成分组合，通过第一喂料口加入并且在由通常用于熔融和分布混合的螺杆部件组成的第一混合段中混合。然后通过第二喂料口加入聚酰胺，并且在类似于第一混合段的第二混合段中进一步进行混合。包含导电性炭黑和聚酰胺的浓缩物在第三喂料口中加入并在设计用于仅中等分散混合的第三混合段中进一步混合。与图 1 中的第三混合段相比，以在聚酰胺中的浓缩物形式加入导电性炭黑能使第三混合段缩短。所以，该挤出机可以使用 20 11 或更少的筒并且螺杆长度直径比小于 38。在该实施方案中可以使用少至 9 筒和/或螺杆长度直径比约 26 的挤出机。

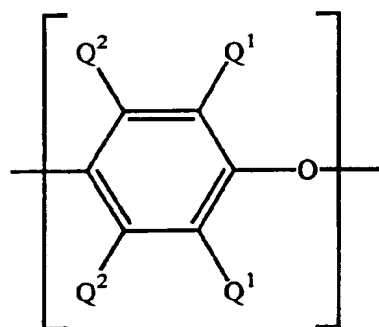
25 图 3 是说明适用于本方法的第二种实施方案的挤出机。聚亚芳基醚，任选与一部分聚酰胺和/或一种或多种附加成分组合，通过第一喂料口加入并且在由通常用于熔融和分布混合的螺杆部件组成的第一混合段中混合。然后通过第二喂料口加入聚酰胺和含有导电性炭黑和聚酰胺的浓缩物，并在类似于第一混合段的第二混合段中进一步进行混合。向第二喂料口中加入聚酰胺和导电浓缩物可以省去图 1 中所示的第三加料口和第三混合段。以浓缩物形式加入导电性炭黑还减少了在已经加入所有成分后所需要的混合。在该实施方案中可以使用少至 7 30

筒和/或螺杆长度直径比约 20 的挤出机。

适合于进行该方法的挤出机是本领域中已知的并且例如可以购自 Werner & Pfleiderer。合适的挤出机可以包括所谓超混合挤出机，其特征在于特别深的螺杆。

- 5 对于各个混合部件的设计没有特别的限制。例如，合适的混合部件包括在每个轴上的混合部件，其以径向相互擦除关系位于挤出机筒内并且构造成相互擦除并擦除筒壁，如美国专利 No. 4,752,135 中所述；具有混合翼的混合部件，如 Loomans 等的美国专利 No. 3,195,868 和 Scheuring 等的 No. 5,593,227 中所述；具有两个相反叶片 (lobe) 的混合部件，其中，一个叶片是锥形的，如 Kiani 等的美国专利 No. 10 6,116,770 中所述；以及在 Rauwendaal 的美国专利 No. 5,932,159 中所述的各种混合部件。

- 该方法可以利用任何聚亚芳基醚。术语聚亚芳基醚包括聚亚苯基醚 (PPE) 和聚亚芳基醚共聚物；接枝共聚物；聚(亚芳基醚)醚离子交联 15 聚合物；和烯基芳族化合物、乙烯基芳族化合物、和聚亚芳基醚等的嵌段共聚物；以及包含前述至少之一的组合等。聚亚芳基醚树脂是已知的聚合物，其包含许多下式的结构单元：



- 20 其中，对于每个结构单元，每个 Q^1 独立地是卤素、伯或仲 $C_1 - C_8$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_8$ 卤代烷基、 $C_1 - C_8$ 氨基烷基、 $C_1 - C_8$ 炔氧基、或 $C_2 - C_8$ 卤代炔氧基，其中，至少两个碳原子分开卤素和氧原子；并且每个 Q^2 独立地是氢、卤素、伯或仲 $C_1 - C_8$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_8$ 卤代烷基、 $C_1 - C_8$ 氨基烷基、 $C_1 - C_8$ 炔氧基、或 $C_2 - C_8$ 卤代炔氧基，其中，至少两 25 个碳原子分开卤素和氧原子。优选每个 Q^1 是烷基或苯基，尤其是 $C_1 -$

烷基, 且每个 Q^1 独立地是氢或甲基。

包括均聚物和共聚物聚亚苯基醚树脂。优选的均聚物是含有 2, 6-二甲基亚苯基醚单元的那些。合适的共聚物包括包含与 2, 3, 6-三甲基-1, 4-亚苯基醚单元组合的此类单元的无规共聚物, 例如, 其可以得自
5 2, 6-二甲基苯酚与 2, 3, 6-三甲基苯酚的共聚。还包括含有通过接枝乙烯基单体或聚合物如聚苯乙烯所制备部分的聚亚芳基醚树脂, 以及偶合的聚亚芳基醚树脂, 其中, 偶合剂如低分子量聚碳酸酯、醌、杂环和甲醛(formals)按已知方式经过与两个聚亚芳基醚链的羟基反应, 产生更高分子量的聚合物。本发明的聚亚芳基醚树脂还包括任何以上物
10 质的组合。

聚亚芳基醚通常具有约 3, 000 - 40, 000 原子质量单位 (AMU) 的数均分子量和约 20, 000 - 80, 000 AMU 的重均分子量, 其通过凝胶渗透色谱法测定。聚亚芳基醚一般可以具有约 0.2 - 约 0.6 分升/克 (dL/g) 的特性粘度, 其在 25℃ 的氯仿中测定。在该范围内, 特性粘度优选的是最高约 0.5 dL/g。同样在该范围内, 特性粘度优选的是至少约 0.3
15 dL/g。还可以组合使用高特性粘度聚亚芳基醚和低特性粘度聚亚芳基醚。在使用两种特性粘度时, 确定准确比例将取决于所用聚亚芳基醚的准确特性粘度和希望的最终物理性质。

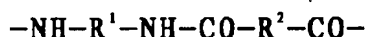
聚亚芳基醚树脂通常通过至少一种一羟基芳族化合物如 2, 6-二甲
20 苯酚或 2, 3, 6-三甲基苯酚的氧化性偶合来制备。对于这样的偶合通常使用催化剂系统; 它们通常包含至少一种重金属化合物如铜、锰或钴化合物, 通常与各种其它材料组合。催化剂系统的实例和制备聚亚苯基醚的方法例如描述在 Hay 的美国专利 No. 3, 306, 874、No. 3, 306, 875、3, 914, 266 和 4, 028, 341; Stamatoff 的美国专利 No.
25 3, 257, 357 和 3, 257, 358; Yonemitsu 等的美国专利 No. 4, 011, 200 和 4, 038, 343; Mawatari 等的美国专利 No. 4, 742, 115; Brown 等的美国专利 No. 4, 806, 297 和 4, 935, 472; White 等的美国专利 No. 4, 806, 602; Kawaki 等的欧洲专利申请 No. 153, 074 A2 和 Campbell 等的欧洲专利申请 No. 627, 466 A2 中。

30 对于许多目的特别有用的聚亚芳基醚树脂包括包含具有至少一个含氨基烷基端基的分子的那些。氨基烷基通常位于相对于羟基的邻位。含有此类端基的产品可以通过引入合适的伯或仲单胺如二正丁胺

- 或二甲胺作为氧化性偶合反应混合物的组分之一来获得。还经常存在的是 4-羟基联苯端基，通常由其中存在副产物二苯并苯醌的反应混合物获得，特别是在铜-卤化物-仲或叔胺系统中。大比例的聚合物分子，通常构成聚合物的多达约 90 重量%，可以包含含氨基烷基端基和 4-羟基联苯端基的至少之一。

所述方法包括向第一喂料口加入约 20 - 约 70 重量份的聚亚芳基醚。在该范围内，优选的是使用至少约 25 重量份的聚亚芳基醚，更优选至少约 30 重量份。还在该范围内，优选的是使用最多约 60 重量份的聚亚芳基醚，更优选最多约 50 重量份。

- 该方法可以利用任何聚酰胺作为第一聚酰胺、第二聚酰胺和第三聚酰胺。第一聚酰胺、第二聚酰胺和第三聚酰胺可以彼此相同或不同。合适的聚酰胺包括包含下式重复结构单元的那些：



其中， R^1 和 R^2 独立地是 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 亚烷基。

- 用在导电组合物中的聚酰胺(尼龙)的典型实例包括例如聚酰胺-4, 6、聚酰胺-6、聚酰胺-6, 6、聚酰胺-11、聚酰胺-12、聚酰胺-6, 3、聚酰胺-6, 4、聚酰胺-6, 10 和聚酰胺-6, 12 以及由对苯二酸和/或间苯二酸和三甲基六亚甲基二胺制备的聚酰胺、由己二酸和间-二甲苯二胺制备的聚酰胺、由己二酸和/或壬二酸和 2, 2-二-(对氨基环己基)丙烷制备的聚酰胺、得自对苯二酸和/或间苯二酸和/或己二酸与六亚甲基二胺的组分的半晶体聚酰胺、得自对苯二酸和/或间苯二酸和六亚甲基二胺和 2-甲基五亚甲基二胺的半晶体聚酰胺, 以及由对苯二酸和 4, 4'-二氨基-二环己基甲烷制备的聚酰胺。也可以使用前述聚酰胺的两种或多种的混合物和/或共聚物。

- 还应该理解，术语“聚酰胺”的使用包括增韧的或超韧聚酰胺。超韧聚酰胺或超韧尼龙是更常见的，例如可以以商品名 ZYTEL® ST 购自 E. I. duPont，或者可以根据例如在 Epstein 的美国专利 No. 4, 174, 358、Novak 的 4, 474, 927、Roura 的 4, 346, 194 和 Joffrion 的 4, 251, 644 中所述的方法制备。这些超韧尼龙通过把一种或多种聚酰胺与一种或多种聚合或共聚的弹性增韧剂共混来制备。合适的增韧剂公开在以上指出的美国专利以及 Caywood, Jr. 的美国专利 No. 3, 884, 882 和 Swiger 的 4, 147, 740 及 Gallucci 等的 “Preparation

and Reactions of Epoxy-Modified Polyethylene", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 27, 第 425 - 437 页(1982)中。这些弹性聚合物和共聚物可以是直链或支链的以及接枝的聚合物和共聚物,包括芯-壳接枝共聚物,它们的特征为其中通过共聚或通过接枝在预先形成的聚合物上
5 引入具有能够与聚酰胺基质相互作用或结合到聚酰胺基质上的官能和/或活性或高极性基团的单体。

在一个优选的实施方案中,第一聚酰胺、第二聚酰胺和第三聚酰胺各自独立地包含聚酰胺-6、聚酰胺-6,6、或其混合物。在一个高度优选的实施方案中,第二聚酰胺包含聚酰胺-6和聚酰胺-6,6。在另一个
10 高度优选的实施方案中,第三聚酰胺包含聚酰胺-6,6。

在一个优选的实施方案中,至少一部分聚亚芳基醚和第一聚酰胺以回收的聚亚芳基醚/聚酰胺组合物形式提供。特别地,来自制造非导电性聚亚芳基醚/聚酰胺组合物的回收废料可以用作聚亚芳基醚和第一聚酰胺的来源。这样的回收来源可以占聚亚芳基醚的最多约 50 重量%
15 和第一聚酰胺的最多约 100 重量%。

该方法包括向第一喂料口加入 0 - 约 20 重量份的第一聚酰胺。在该范围内,优选的是使用最多 10 重量份的聚酰胺,更优选最多约 5 重量份。

该方法包括向第二喂料口加入约 20 - 约 75 重量份的第二聚酰胺。
20 在该范围内,优选的是使用至少约 25 重量份,更优选至少约 30 重量份的第二聚酰胺。同样在该范围内,优选的是使用最多约 60 重量份,更优选最多约 50 重量份,仍然更优选最多约 40 重量份的第二聚酰胺量。

该方法包括向挤出机的第三喂料口加入约 5 - 约 40 重量份的包含
25 约 3 - 约 25 重量%导电性炭黑和约 75 - 约 97 重量%第三聚酰胺的浓缩物,其中,导电性炭黑和第三聚酰胺的重量百分比基于浓缩物的总重量。

优选的导电性炭黑包括平均颗粒尺寸小于约 200 纳米(nm),优选小于约 100 nm,更优选小于约 50 nm 的导电性炭黑。优选的导电性炭黑的表面积大于约 200 平方米/克(m^2/g),优选大于约 400 m^2/g ,仍然
30 更优选大于约 1000 m^2/g 。优选的导电性炭黑的孔隙体积(通过邻苯二甲酸二丁酯吸附来测定)大于约 40 立方厘米/100g($\text{cm}^3/100\text{g}$),优选大

于约 100 cm³/100g, 更优选大于约 150 cm³/100g。典型导电性炭黑包括以商品名 CONDUCTEX[®]购自 Columbian Chemicals 的炭黑; 以商品名 S. C. F. (Super Conductive Furnace) 和 E. C. F. (Electric Conductive Furnace) 购自 Chevron Chemical 的乙炔黑; 以商品名 VULCAN[®] XC72、XC305 和 XC605 购自 Cabot Corporation 的炭黑; 和以商品名 KETJEN BLACK[®] EC 300、EC 600 和 600 JD 购自 Akzo Co. Ltd 的炭黑。导电性炭黑可以按约 0.5 - 约 5 重量%的量使用, 以组合物总重量为基准。在该范围内, 优选的是使用至少约 1.0 重量%, 更优选至少约 1.5 重量%的导电性炭黑量。同样在该范围内, 优选可以使用最多约 4 重量%, 更优选最多约 3 重量%, 甚至更优选最高约 2 重量%, 仍然更优选最多约 1.8 重量%的炭黑。

所述浓缩物可以包含约 5 - 约 20 重量%的导电性炭黑, 以该浓缩物的总重量为基准。在该范围内, 优选的是可以使用至少约 7 重量%的导电性炭黑。同样在该范围内, 优选的是可以使用最多约 13 重量%的炭黑。

所述浓缩物可以包含约 80 - 约 95 重量%的第三聚酰胺, 以该浓缩物的总重量为基准。在该范围内, 优选的是可以使用至少约 87 重量%的第三聚酰胺。同样在该范围内, 可以优选使用最多约 93 重量%的第三聚酰胺。

除了导电性炭黑和第三聚酰胺以外, 该浓缩物任选还可以包含分散助剂。合适的分散助剂包括例如以 POLYOXYTER[®]购自 PolyChem Alloy 的水不溶性合成树脂。在存在时, 该分散剂可以按约 0.1 - 约 20 重量%的量存在, 以该浓缩物的总重量为基准。在该范围内, 分散剂量可以优选为至少约 1 重量%, 更优选至少约 2 重量%。同样在该范围内, 分散剂量可以优选最多约 15 重量%, 更优选最多约 10 重量%。

在一个优选的实施方案中, 所述方法还包括向第一喂料口加入约 1 - 约 26 重量份的冲击改性剂。在该范围内, 可以优选使用至少约 3 重量份, 更优选至少约 5 重量份, 仍然更优选至少约 10 重量份的冲击改性剂量。同样在该范围内, 可以优选使用最多约 22 重量份, 更优选最多约 20 重量份, 仍然更优选最多约 18 重量份的冲击改性剂量。合适的冲击改性剂包括天然和合成的弹性聚合物, 包括如烯烃(例如乙烯、丙烯、1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯)、烯基芳族单体(如苯乙烯和 α -甲基

苯乙烯)、共轭二烯(例如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯)、以及乙烯基的羧酸及其衍生物(例如乙酸乙烯酯、丙烯酸、烷基丙烯酸、丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、以及丙烯腈)等单体的聚合产物。该聚合产物包括均聚物和无规、嵌段、径向嵌段、接枝和芯-壳共聚物及其组合。

特别有用的冲击改性剂包括烯基芳族化合物和共轭二烯化合物的A-B(二嵌段)和A-B-A(三嵌段)共聚物。烯基芳族化合物的具体实例包括苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、溴苯乙烯、氯苯乙烯等,以及包含前述烯基芳族化合物至少之一的组合。其中,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基二甲苯是优选的,并且苯乙烯是更优选的。共轭二烯的具体实例包括1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等。其中优选的是1,3-丁二烯和2-甲基-1,3-丁二烯。共轭二烯嵌段可以部分或全部氢化,因此它们可以表示为含有聚烯烃嵌段。

A-B和A-B-A嵌段共聚物的实例包括苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物等,以及包含前述冲击改性剂至少之一的组合。A-B和A-B-A嵌段共聚物可以优选具有低于约-20℃,更优选低于约-40℃的玻璃转变温度(T_g)。这样的A-B和A-B-A嵌段共聚物是可购得的,例如按KRATON[®] G1701从Kraton Polymers获得的苯乙烯含量为37重量%的苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物;按KRATON[®] G1651从Kraton Polymer获得的苯乙烯含量为30重量%的苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物;按SEPTON[®] 1001从Kuraray获得的苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物;和按SEPTON[®] 8006从Kuraray获得的和按CALPRENE[®] 6170P从Repsol获得的苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物。其它A-B和A-B-A嵌段共聚物包括以商品名SOLPRENE[®]从Phillips Petroleum获得的和以商品名VECTOR[®]从Dexco获得的那些。

作为冲击改性剂同样合适的是芯-壳型接枝共聚物和离聚物树脂，其可以全部或部分用金属离子中和。一般来说，芯-壳型接枝共聚物具有主要为共轭二烯或交联丙烯酸酯的橡胶状芯和在其上聚合并得自单烯基芳族和/或丙烯酸单体单独或与其它乙烯基单体的组合的一个或多个壳。其它冲击改性剂包括含有具有极性基团或活性官能团的单元在上述类型，以及各种各样的聚合物如聚硫橡胶、硫化橡胶、聚氨酯橡胶、聚醚橡胶(例如聚环氧丙烷)、氯醇橡胶、乙烯-丙烯橡胶、热塑性聚酯弹性体、热塑性醚-酯弹性体等，以及包含前述任一种的混合物。特别优选的离聚物树脂包括由 DuPont 以商品名 SURLYN[®] 销售的那些。

可以使用两种或多种上述冲击改性剂的组合。在一个实施方案中，所述组合物包含约 2 - 约 26 重量份的选自苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物以及包含前述冲击改性剂至少之一的组合的冲击改性剂。

在一个实施方案中，冲击改性剂包含苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-(丁二烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物、马来酸酐接枝的乙烯-丙烯-二烯单体共聚物、乙烯-丙烯橡胶等，或包含前述冲击改性剂至少之一的组合。

在一个优选的实施方案中，所述组合物包含苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物和苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物。在该实施方案中，苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物可以按约 1 - 约 13 重量份使用。在该范围内，苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物量优选至少约 4 重量份。同样在该范围内，苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物量优选最多约 10 重量份。同样在该实施方案中，苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物可以按约 1 - 约 13 重量份使用。在该范围内，苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物量优选至少约 4 重量份。同样在该范围内，苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物量优选最多约 10 重量份。

所述方法任选还可以包括向第一喂料口加入约 0.1 - 约 5 重量份的相容性试剂，以改善聚亚苯基醚-聚酰胺树脂共混物的物理性质，以及能够使用更大比例的聚酰胺成分。在该范围内，相容性试剂量优选

可以为至少约 0.2 重量份, 更优选至少约 0.3 重量份, 仍然更优选至少约 0.5 重量份。同样在该范围内, 可以优选使用最高约 2 重量份, 更优选最多约 1 重量份的相容性试剂。

在本文中使用时, 表述“相容性试剂”是指与聚亚苯基醚、聚酰胺
5 相互作用或优选与二者相互作用的那些多官能化合物。这种相互作用可以是化学的(例如接枝)或物理的(例如影响分散相的表面特性)。在任一种情况下, 所得的 PAE/PA 组合物似乎表现出改善的相容性, 特别通过提高冲击强度、成型融合条纹强度和/或伸长率来证明。

合适的相容性试剂包括例如液体二烯聚合物、环氧化合物、氧化的
10 聚烯烃蜡、醌、有机硅烷化合物、多官能化合物、和通过使前述相容性试剂的一种或多种与聚亚芳基醚反应获得的官能化聚亚芳基醚树脂。

适合于用作相容性试剂的液体二烯聚合物包括共轭二烯的均聚物
和共轭二烯与至少一种选自其它共轭二烯; 乙烯基单体如苯乙烯和 α -
15 甲基苯乙烯; 烯烃如乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯、己烯-1、辛烯-1
和十二烯-1 及其混合物的至少一种单体的共聚物。液体二烯聚合物可以具有约 150 原子质量单位(AMU) - 约 10,000 AMU, 优选约 150 AMU - 约 5,000 AMU 的数均分子量。这些均聚物和共聚物可以通过例如在
20 美国专利 No. 3,428,699、3,876,721 和 4,054,612 中所述的方法生产。液体二烯聚合物的具体实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(1,3-戊二烯)、聚(丁二烯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚氯丁二烯、聚(丁二烯- α -甲基苯乙烯)、聚(丁二烯-苯乙烯-异戊二烯)、聚(丁二烯-丁二烯)等, 以及包含前述液体二烯聚合物至少之一的组合。

适合于用作相容性试剂的环氧化合物包括通过使多元酚(例如双
25 酚-A、四溴双酚-A、间苯二酚和氢醌)与表氯醇缩合产生的环氧树脂; 通过使多元醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇和三羟甲基乙烷等)与表氯醇缩合产生的环氧树脂; 一元醇和一元酚的缩水甘油基醚化产物如苯基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚和羟甲基苯基缩水甘油基醚; 氨基化合物的缩水甘油基衍生物如苯胺
30 的缩水甘油基衍生物; 高级烯烃或环烯烃或天然不饱和油(例如豆油)以及前述液体二烯聚合物至少之一的环氧化产物; 包含前述环氧化合物至少之一的组合; 等等。

适合于用作相容性试剂的氧化聚烯烃蜡是众所周知的并且例如描述在美国专利 No. 3,756,999 和 3,822,227 中。一般来说,这些可以通过聚烯烃的氧化或悬浮氧化来制备。特别优选的氧化聚烯烃蜡是“Hoechst Wachs”。

- 5 适合于用作相容性试剂的醌化合物特征在于具有至少一个 6 元碳环;至少两个羰基,其可以在相同或不同的 6 元碳环中,条件是它们占据相当于单环醌的 1,2-或 1,4-取向的位置;和在环结构中的至少两个碳-碳双键,该碳-碳双键和羰基的碳-氧双键彼此共轭。当在未取代的醌中存在多于一个的环时,这些环可以是稠合、非稠合的、或者二者都有:非稠合环可以通过直接的碳-碳双键或通过具有共轭不饱和的
10 烃基如 $-C=C-C=C-$ 结合。

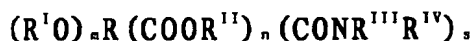
- 醌可以是取代或未取代的。在取代的醌中,取代度可以为从 1 到最大可取代氢原子数。典型的取代基包括卤素(例如氯、溴、氟等)、烃基包括支链和直链烷基、环烷基、烯键式不饱和烃基、芳基、烷基芳基及其卤化衍生物;以及其中有杂原子特别是氧、硫或磷的类似烃,并且其中杂原子把基团连接到醌环(例如烷氧基)上。具体醌的实例包括 1,2-苯醌、1,4-苯醌、2,2'-二苯醌、4,4'-二苯醌、2,2',6,6'-四
15 甲基-4,4'-二苯醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌、2,6-萘醌、四氯化苯醌、2-氯-1,4-苯醌、2,6-二甲基-1,4-苯醌、包含前述醌至少之一的组合
20 等。

- 适合于作为相容性试剂的有机硅烷特征在于有通过氧键结合到碳的至少一个硅原子和至少一个碳-碳双键或碳-碳三键和/或选自胺基或巯基的官能团,条件是该官能团不直接结合到硅原子上。在这样的化合物中, $C-O-Si$ 成分一般以直接结合到硅原子上的烷氧基或乙酰氧基形式存在,其中,烷氧基或乙酰氧基一般有少于 15 个碳原子并且可以含有杂原子(例如氧)。此外,在该化合物中还可以有多于一个的硅原子,这样的多硅原子如果存在,则通过氧键(例如硅氧烷);硅-硅键;或二价烃基(例如亚甲基或亚苯基)等连接。合适的有机硅烷化合物的实例包括 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、2-(3-环己烷基)乙基三甲氧基硅
25 烷、1,3-二乙烯基四乙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷、
30 5-双环庚烯基三乙氧基硅烷和 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷。

适合于作为相容性试剂的多官能化合物包括三类。第一类多官能化

合物是在分子中有碳-碳双键或碳-碳三键和至少一种羧酸、酸酐、酰胺、酯、酰亚胺、氨基、环氧、原酸酯或羟基的化合物。这样的多官能化合物的实例包括马来酸、马来酸酐、富马酸、丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸、乌头酸、马来酰亚胺、马来酰肼、得自二胺和马来酸酐的反应产物、二氯马来酸酐、马来酸酰胺、不饱和二羧酸(例如丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、戊烯酸)、壬烯酸、十一烯酸、十二烯酸、亚油酸、前述不饱和羧酸的酯、前述不饱和羧酸的酰胺、前述不饱和羧酸的酸酐、不饱和醇(例如烷基醇、巴豆醇、甲基乙烯基甲醇、4-戊烯-1-醇、1,4-己二烯-3-醇、3-丁烯-1,4-二醇、2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二醇和式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 和 $C_nH_{2n-9}OH$ 的醇, 其中, n 是最大到 30 的正整数), 用 NH_2 基团取代上述不饱和醇的 $-OH$ 基所得的不饱和胺, 官能化二烯聚合物和共聚物等。其中, 用于本发明组合物的两种优选的相容性试剂是马来酸酐和富马酸。

第二类多官能化合物同时有 (a) 式 (OR) 表示的基团, 其中, R 是氢或烷基、芳基、酰基或羰基二氧基基团, 和 (b) 至少两个基团, 其每一个可以相同或不同, 选自羧酸、酰基卤、酸酐、酰基卤酸酐、酯、原酸酯、酰胺、酰亚胺基、氨基及其各种盐。这类相容性试剂的典型是脂肪族多羧酸、酸酯和由下式表示的酰胺:



其中, R 是直链或支链、2 - 20, 优选 2 - 10 个碳原子的饱和脂肪族烃; R^I 是氢或 1 - 10 个碳原子, 优选 1 - 6, 更优选 1 - 4 个碳原子的烷基、芳基、酰基或羰基二氧基, 特别优选的是氢; 每个 R^{II} 独立地是氢或 1 - 20 个碳原子, 优选 1 - 10 个碳原子的烷基或芳基; 每个 R^{III} 和 R^{IV} 独立地是氢或 1 - 10 个碳原子, 优选 1 - 6, 最优选 1 - 4 个碳原子的烷基或芳基; m 等于 1 且 $(n+s)$ 大于或等于 2, 优选等于 2 或 3, 且 n 和 s 各自大于或等于 0, 并且其中 (OR^I) 对于羰基是 α 或 β 的且至少两个羰基被 2 - 6 个碳原子隔开。明显地, 当各个取代基具有小于 6 个碳原子时, R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 和 R^{IV} 不可能是芳基。

合适的多羧酸包括例如柠檬酸、苹果酸、松萆酸等, 包括其各种商品形式, 如酸酐和水合的酸。其中, 柠檬酸是另一种优选的相容性试剂。本文所用酯的典型实例包括例如乙酰基柠檬酸酯和单-和/或二硬脂酰基柠檬酸酯等。本文所用的合适的酰胺包括例如 N, N' -二乙基柠檬

酸酰胺、N-苯基柠檬酸酰胺、N-十二烷基柠檬酸酰胺、N,N'-双十二烷基柠檬酸酰胺和 N-十二烷基苹果酸。特别优选的衍生物是其盐，包括与胺的盐，并且优选的是碱金属和碱土金属盐。合适的盐的实例包括苹果酸钙、柠檬酸钙、苹果酸钾和柠檬酸钾。

- 5 第三类多官能化合物同时具有 (a) 酰基卤基团，最优选的是酰基氯基团和 (b) 至少一种羧酸、酸酐、酯、环氧、原酸酯、或酰胺基，优选羧酸和酸酐基团。在该类中的相容性试剂的实例包括苯偏三酸酐酰基氯、氯甲酰基琥珀酸酐、氯甲酰基琥珀酸、氯甲酰基戊二酸酐、氯甲酰基戊二酸、氯乙酰基琥珀酸酐、氯乙酰基琥珀酸、苯偏三酸酐酰基氯和氯乙酰基戊二酸。其中，苯偏三酸酐酰基氯是优选的。此外，特别
- 10 优选的是该类相容性试剂与至少一部分聚亚芳基醚预先反应，因此该相容性试剂是聚亚芳基醚官能化的化合物。

优选的相容性试剂包括柠檬酸、马来酸、马来酸酐、苹果酸、富马酸等，以及包含前述相容性试剂至少之一的组合。

- 15 前述相容性试剂可以单独使用，或者以相互之间的各种组合形式使用。此外，它们可以直接加入到熔体共混物中，或者预先与聚亚苯基醚和聚酰胺的任一种或两种反应，以及与本发明组合物制备中所用的其它树脂材料预先反应。用许多前述相容性试剂，特别是多官能化合物，发现了甚至更大的相容性改善，这里，至少一部分相容性试剂在
- 20 熔体中或者在合适溶剂的溶液中与全部或部分聚亚苯基醚预先反应。可以认为，这种预反应可能导致相容性试剂与聚合物反应，并且随后使亚苯基醚官能化，如上所述。例如，聚亚苯基醚可能与马来酸酐预反应，形成酸酐官能化的聚亚苯基醚，其与未官能化的聚亚苯基醚相比，已经改善了与聚酰胺的相容性。

- 25 所述方法任选还可以包括向第一喂料口、第二喂料口或第三喂料口加入添加剂。这样的添加剂例如可以包括稳定剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、脱模剂、染料、颜料、紫外线稳定剂、非导电性填料、粘度调节剂等，以及包含前述添加剂至少之一的组合。一般优选的是向第一喂料口与聚亚芳基醚以及如果存在的第一聚酰胺一起加入大多数添加
- 30 剂。本领域技术人员可以选择添加剂并确定合适的量和加入方法而无需不适当的实验。

在一个实施方案中，所述方法包括：向挤出机的第一喂料口加入约

30 - 约 45 重量份的聚亚芳基醚、0 - 约 10 重量份的第一聚酰胺、以及 1 - 约 26 重量份的冲击改性剂；向挤出机的第二喂料口加入约 25 - 约 40 重量份的第二聚酰胺，其中第二喂料口在第一喂料口下游；并向挤出机的第二喂料口或第三喂料口加入约 10 - 约 30 重量份的包含约 5 - 约 18 重量%导电性炭黑和约 82 - 约 95 重量%第三聚酰胺的浓缩物，其中，第三喂料口在第二喂料口下游；其中该挤出机的螺杆长度直径比小于 30。

在另一个实施方案中，所述方法包括：向挤出机的第一喂料口加入约 33 - 约 40 重量份包含 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元、2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元或其组合的聚亚芳基醚，约 4 - 约 10 重量份的苯乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物，以及约 4 - 约 10 重量份的苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物；向挤出机的第二喂料口加入约 30 - 约 35 重量份包含聚酰胺-6 和聚酰胺-6,6 的聚酰胺；以及约 16 - 约 20 重量份包含约 7 - 约 13 重量%导电性炭黑和约 87 - 约 93 重量%聚酰胺-6,6 的浓缩物；其中，第二喂料口在第一喂料口下游，其中该挤出机的螺杆长度直径比小于 27；并且其中该组合物在挤出后表现出最高约 1,000 千欧姆-厘米的体积电阻率和根据 ISO 180 在 23℃测定的至少约 40 kJ/m² 的缺口 Izod 冲击强度。

在成型后，由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出最高约 10,000 千欧姆-厘米，更优选最高约 1,000 千欧姆-厘米，甚至更优选最高约 100 千欧姆-厘米的体积电阻率。测定成型样品中的体积电阻率的详细方法在实施例提供。

在成型后，由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出至少约 15 千焦耳/平方米 (kJ/m²)，更优选至少约 30 kJ/m²，甚至更优选至少约 40 kJ/m²，仍然更优选至少约 50 kJ/m² 的根据 ISO 180 在 23℃测定的缺口 Izod 冲击强度。

在成型后，由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出至少约 10 kJ/m²，更优选至少约 15 kJ/m²，甚至更优选至少约 18 kJ/m²，仍然更优选至少约 20 kJ/m² 的根据 ISO 180 在 -30℃测定的缺口 Izod 冲击强度。

可替代地，缺口 Izod 冲击强度可以表示为没有导电性炭黑的相应组合物表现出的缺口 Izod 冲击强度的百分比保持率。在这种情况下，

所述组合物可以保持由没有导电性炭黑的相应组合物在 23℃表现出的缺口 Izod 冲击强度的至少 40%，优选至少约 50%，更优选至少约 60%。

在成型后，由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出至少约 20 英尺-磅(ft-lb)，更优选至少约 25 ft-lb，甚至更优选至少约 30 ft-lb 的根据 ASTM D3763 在 23℃和 5 英里/小时下测定的最大负荷下的 Dynatup。

在成型后，由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出至少约 2 ft-lb，更优选至少约 5 ft-lb，甚至更优选至少约 7 ft-lb 的根据 ASTM D3763 在-30℃和 5 英里/小时下测定的最大负荷下的 Dynatup。

可替代地，最大负荷下的 Dynatup 可以表示为没有导电性炭黑的相应组合物表现出的最大负荷下 Dynatup 的百分比保持率。在这种情况下，该组合物可以保持由没有导电性炭黑的相应组合物表现出的在 23℃下的最大负荷下 Dynatup 的至少约 70%，优选至少约 80%，更优选至少约 90%。

由本方法制备的导电热塑性组合物优选表现出至少约 320℃，更优选至少约 340℃，甚至更优选至少约 350℃的根据 ISO 306 在 120℃/小时下测定的 Vicat 温度。

通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例 1 - 6、对比实施例 1 - 6

这些实施例和对比实施例说明以浓缩物形式加入导电性炭黑的优点。所有的组分从市场购得。聚亚芳基醚是按 PRO[®] 0.40 IV 从 General Electric Company 获得的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。聚酰胺-6,6 以 PA 6,6 LOW IV/PX 1010 从 Rhodia 或的，其具有 51 毫当量/克的胺端基数和在浓硫酸中按 4%浓度测定约 126 的相对粘度。聚酰胺-6 以 TECHNYL[®] ASN 27/32-35 LC 从 Rhodia 获得，其具有约 93 毫当量/克的胺端基数和约 123 毫升/克的较低粘度。苯乙烯-(乙烯-丁烯)二嵌段共聚物以 KRATON[®] G1701 从 Kraton Polymers 获得。苯乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物以 KRATON[®] 1651 从 Kraton Polymers 获得。受阻酚抗氧化剂以 IRGANOX[®]从 Ciba-Geigy 获得。相容性试剂柠檬酸从 Cargill 获得。稳定剂碘化钾(KI)和碘化亚铜(CuI)从 Ajay Chemicals 获得。导电性炭黑以 KETJEN BLACK[®] 600 JD 从 Akzo 获得，其体积密度为 110 kg/m³，孔隙体积(DBP)为 495 mL/100g。

含有 10 重量%导电性炭黑和 90 重量%聚酰胺-6,6 的浓缩物从 PolyChem Alloy 获得。

所有的试验共混物使用 Werner-Pfleiderer 30 毫米双螺杆挤出机混合, 其具有 10 筒和约 32 的螺杆长度直径比。筒 1 - 10 的温度分别为 500-536-536-554-554-554-554-554-554 $^{\circ}$ F。该挤出机以 350 转/分(rpm)操作, 产量为 50 磅/小时。

把聚亚芳基醚、冲击改性剂、相容性试剂和稳定剂干混合并加入在筒 1 处的喂料口中。聚酰胺-6,6 和聚酰胺-6 在筒 7 处的侧喂料口中加入。对于实施例 1 - 3, 浓缩物在筒 7 处的侧喂料口中加入。对于对比实施例 2 - 4, 粉末状聚酰胺-6,6 和导电性炭黑的干混混合物在筒 7 处的侧喂料口中加入。混合产物通过典型的捻股模(stranding die)排出, 在水浴中冷却, 并粒化。

所有的样品使用 Van Dorn 85 吨压力机使用 ISO 样品装置成型, 熔体温度为 290 $^{\circ}$ C, 模型温度为 100 $^{\circ}$ C, 注塑时间为 3 秒, 保温时间 10 秒, 冷却时间 20 秒。

在注塑成型多用途测试样品的狭窄平行部分上测定比体积电阻率。拉伸试条用刀子两端刻槽并在冷冻箱中在-40 $^{\circ}$ C冷却 2 小时。这些试件被冷却开裂, 以获得脆性断裂。两端涂布银浆并用万用表测定电阻。对于试件尺寸(长度、宽度和厚度)校正读数电阻并报告为比体积电阻率, 根据下式计算:

$$SVR = R_{\text{测定}} \times A / L$$

其中, SVR 是用千欧姆-厘米表示的比体积电阻率, $R_{\text{测定}}$ 是用千欧姆表示的测定电阻, A 是用平方厘米表示的断面, L 是用厘米表示的在断面之间的长度。

根据 ISO 306 测定 Vicat 温度。根据 ISO 180 在-30 和 23 $^{\circ}$ C测定缺口 Izod 冲击强度。根据 ASTM D 3763 在-30 和 23 $^{\circ}$ C和 5 英里/小时下测定最大负荷下的 Dynatup 能。

对比实施例 4 具有与对比实施例 3 类似的组成, 但是其使用类似于图 1 中所示的 14 筒挤出机制备, 导电性炭黑在第二个下游喂料口加入。

组成和性质在表 1 中给出。这些数据表明, 在对比实施例 1 中的非导电性 PA6/PA 共混物的冲击强度通过加入导电性炭黑明显降低, 如对

比实施例 2、3 和 5 所证明的。对比实施例 2、3 和 5 还获得了仅为中等的导电率(16,922 - 17,684 千欧姆-厘米的体积电阻率)。相比之下,用导电性炭黑浓缩物制备的实施例 1 - 3 表现出比对比实施例 2、3 和 5 明显更好的冲击强度保持率和明显更高的导电率(6 - 108 千欧姆-厘米的体积电阻率)。实施例 2 与对比实施例 4 的对比表明,对于相同的总组成,与使用 14 筒挤出机和传统方法制备的对比实施例 4 相比,使用本发明方法用 10 筒挤出机制备的实施例 2 表现出更高的 Vicat 温度、更高的 Izod 冲击强度、更高的 Dynatup 冲击强度和类似的导电率。

10 表 1

	对比实施例1	实施例1	对比实施例2
第一喂料口			
聚亚芳基醚	34.10	34.10	34.10
KRATON® G1701	8.00	8.00	8.00
KRATON® G1651	7.00	7.00	7.00
柠檬酸	0.70	0.70	0.70
IRGANOX® 1076	0.30	0.30	0.30
KI, 50%水溶液	0.10	0.10	0.10
CuI	0.01	0.01	0.01
第二喂料口			
聚酰胺-6, 6	38.00	23.60	33.00
聚酰胺-6	10.00	10.00	10.00
第三喂料口			
聚酰胺-6, 6-(研磨的)	--	--	5.00
导电性炭黑	--	--	1.60
10% CCB在聚酰胺-6, 6中	--	16.00	--
性能			
在120℃/小时的Vicat (°F)	345	355	355
在23℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	69.8	47.5	21.9
在-30℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	26.0	17.7	11.7
在23℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	29.3	32.0	24.8
在-30℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	29.7	6.7	0.9
比体积电阻率 (kohm-cm)	--	108	17,630

表 1 (续)

	实施例2	对比实施例3	对比实施例4
第一喂料口			
聚亚芳基醚	34.10	34.10	--
KRATON® G1701	8.00	8.00	--
KRATON® G1651	7.00	7.00	--
柠檬酸	0.70	0.70	--
IRGANOX® 1076	0.30	0.30	--
KI, 50%水溶液	0.10	0.10	--
CuI	0.01	0.01	--
第二喂料口			
聚酰胺-6, 6	21.80	33.00	--
聚酰胺-6	10.00	10.00	--
第三喂料口			
聚酰胺-6, 6-(研磨的)	--	5.00	--
导电性炭黑	--	1.80	--
10% CCB在聚酰胺-6, 6中	18.00	--	--
性能			
在120℃/小时的Vicat (°F)	361	359	358
在23℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	53.7	17.0	17.3
在-30℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	19.8	9.7	10.9
在23℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	31.8	20.3	26.7
在-30℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	9.4	0.7	6.1
比体积电阻率 (kohm-cm)	21	16,922	6

表 1 (续)

	实施例3	对比实施例5
第一喂料口		
聚亚芳基醚	34.10	34.10
KRATON® G1701	8.00	8.00
KRATON® G1651	7.00	7.00
柠檬酸	0.70	0.70
IRGANOX® 1076	0.30	0.30
KI, 50%水溶液	0.10	0.10
CuI	0.01	0.01
第二喂料口		
聚酰胺-6, 6	20.00	33.00
聚酰胺-6	10.00	10.00
第三喂料口		
聚酰胺-6, 6-(研磨的)	--	5.00
导电性炭黑	--	2.00
10% CCB在聚酰胺-6, 6中	20.00	--
性能		
在120℃/小时的Vicat (°F)	355	360
在23℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	42.6	17.1
在-30℃的Izod冲击强度 (kJ/m ²)	20.3	9.7
在23℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	30.1	22.9
在-30℃的Dynatup冲击强度 (ft-lb)	6.7	0.9
比体积电阻率 (kohm-cm)	6	17,684

- 5 这些实施例表明,与没有加入在聚酰胺中的浓缩物形式的导电性炭黑所制备的组合物相比,本方法提供了表现出优异冲击强度和导电率并保持类似耐热性的导电热塑性组合物。

- 10 虽然参考优选的实施方案描述了本发明,但是本领域技术人员应该理解,可以进行各种变化并对其要素进行等效替换而不脱离本发明的范围。此外,可以对本发明的说明进行许多改进以适应特定情况或材料而不脱离本发明的基本范围。所以,本发明不限于作为为实施本发明所考虑的最佳方式所公开的特定实施方案,但是本发明包括在所附权利要求范围内的所有实施方案。

所有引用的专利、专利申请和其它参考文献在本文整体引入作为参考。

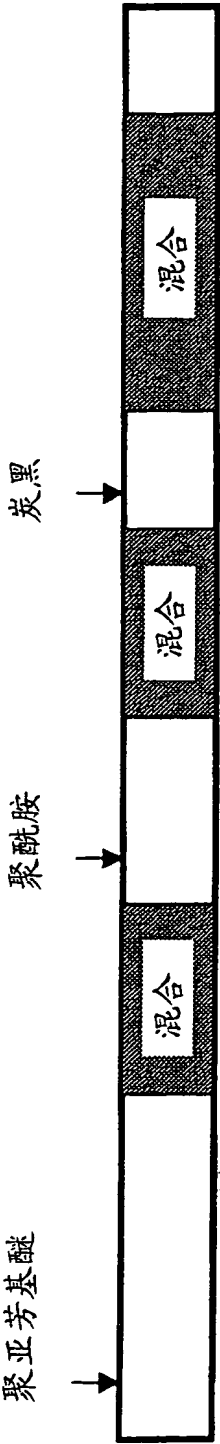


图 1
现有技术

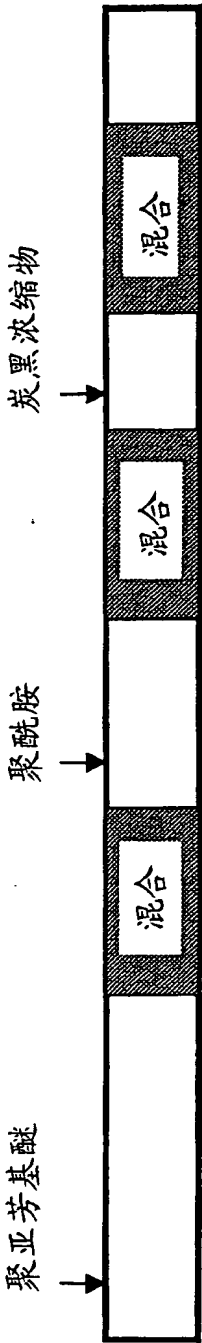


图 2

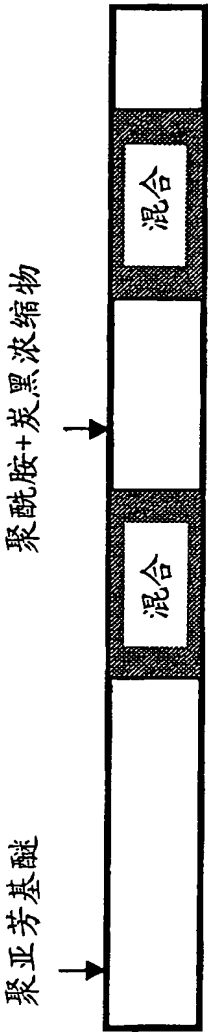


图 3